

**POLYELECTROLYTE MEMBRANE**

Veröffentlichungsnr. (Sek.) JP2004107461  
Veröffentlichungsdatum : 2004-04-08  
Erfinder : WASHIO MASAICHI; OSHIMA AKIHIRO; SATO KOHEI  
Anmelder : UNIV WASEDA  
Veröffentlichungsnummer : ☐ JP2004107461  
Aktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert) JP20020271011 20020918  
Prioritätsaktenzeichen:  
(EPIDOS-INPADOC-normiert)  
Klassifikationssymbol (IPC) : C08J5/22; C08K5/00; C08L27/22; H01B1/06  
Klassifikationssymbol (EC) :  
Korrespondierende Patentschriften

**Bibliographische Daten**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polyelectrolyte membrane for a solid polymer-type fuel cell having a high ion exchange capacity and a high proton conductivity by solving the problem of the deterioration of the material characteristics of a base material by causing graft reaction to a fluorinated polymer through irradiation of radiation beam.

**SOLUTION:** The polyelectrolyte membrane is constituted of the blend of a fluorinated polymer with a sulfonic acid group introduced by radiation graft polymerization, and a perfluorosulfonic acid-based ion exchange material and/or a perfluorocarboxylic acid-base ion exchange material. Preferably the fluorinated polymer is a powdery material with an average particle diameter of  $\leq 50$   $\mu\text{m}$  or a fibrous material with an average diameter of  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ .

Daten aus der esp@cenet Datenbank -- I2

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-107461

(P2004-107461A)

(43) 公開日 平成16年4月8日(2004.4.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C08J 5/22	C08J 5/22 103	4F071
C08K 5/00	C08J 5/22 CEW	4J002
C08L 27/22	C08K 5/00	5G301
H01B 1/06	C08L 27/22	5H026
// C25B 13/06	H01B 1/06 A	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2002-271011 (P2002-271011)  
 (22) 出願日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(71) 出願人 899000068  
 学校法人早稲田大学  
 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地  
 (74) 代理人 100080089  
 弁理士 牛木 護  
 (74) 代理人 100081260  
 弁理士 染川 利吉  
 (74) 代理人 100119334  
 弁理士 外山 邦昭  
 (74) 代理人 100119312  
 弁理士 清水 栄松  
 (72) 発明者 鷲尾 方一  
 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大  
 学理工学総合研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子電解質膜

## (57) 【要約】

【課題】フッ素系高分子に放射線照射してグラフト反応させることによって基材の材料特性が低下する問題を解消し、かつ、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する固体高分子形燃料電池用の高分子電解質膜を提供する。

【解決手段】放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は／及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とをブレンドして形成した。前記フッ素系高分子は、平均粒径が50μm以下の粉体状、又は平均直径が50μm以下のファイバー状とするのが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は／及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とが、ブレンドされて形成されたことを特徴とする高分子電解質膜。

## 【請求項2】

前記フッ素系高分子の基材は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、又はエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、或いはこれらの重合体がブレンドされたものであることを特徴とする請求項1記載の高分子電解質膜 10

## 【請求項3】

前記フッ素系高分子は、粉体状であることを特徴とする請求項1又は2記載の高分子電解質膜。

## 【請求項4】

前記フッ素系高分子の平均粒径は50 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項3記載の高分子電解質膜。

## 【請求項5】

前記フッ素系高分子は、ファイバー状であることを特徴とする請求項1又は2記載の高分子電解質膜。 20

## 【請求項6】

前記フッ素系高分子の平均直径は50 $\mu$ m以下であることを特徴とする請求項5記載の高分子電解質膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜材料、或いは、塩の分解、水浄化などのイオン交換膜材料として用いることのできる高分子電解質膜に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

30

## 【特許文献1】

特開2001-84848号公報

## 【0003】

四フッ化エチレン樹脂に代表されるフッ素系高分子は、耐熱性、耐薬品性、水性、潤滑性、耐摩耗性、高電気絶縁性を有する優れたプラスチックであり、これらの特長を利用して電線被覆材、チューブ、パイプ、パッキン、ガスケット、ライニング材、絶縁テープ、軸受け、エアドームの屋根膜など従来から産業用、民生用の各種用途に広く利用されている樹脂材料である。

## 【0004】

しかしながら、フッ素系高分子は、電離放射線照射により容易に分解するため、放射線グラフト法による機能化に制限があり、機能化できても材料特性が低下し、実用的ではなかった。さらには化学的にも非常に安定で、触媒などを利用した機能化にも不適であった。 40

## 【0005】

すでに市販されイオン交換膜や固体高分子形燃料電池の高分子電解質膜として利用されているパーフルオロスルホン酸系、あるいはパーフルオロカルボン酸系高分子電解質膜は、そのイオン伝導度が0.108/cm前後、イオン交換容量が1.0meq/g前後であり、燃料電池の小型化のためには、さらなる性能向上が望まれている。しかも使用可能温度が最大で80℃前後と低く、燃料電池用高分子電解質膜としては改善すべき耐熱性の問題を抱えている。加えて材料強度に問題があるため、四フッ化エチレン樹脂の多孔質体や不織布などで繊維強化して用いられているのが現状である。 50

## 【0006】

また、フッ素系高分子を使用した高分子電解質膜として、特開2001-348439号には、ポリテトラフルオロエチレンに放射線を照射して作製した長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン構造を主体とすることによって、放射線グラフト法による材料特性の低下を抑制したイオン交換膜が開示されている。しかしながら、このイオン交換膜は、長鎖分岐型ポリテトラフルオロエチレン膜にポリスチレングラフト側鎖を導入し、さらにスルホン酸基を導入する方法で製造されているので、イオン交換能を高めるためにグラフト率を高めるとイオン交換膜が非常に硬くなって可塑性、耐久性が失われ、割れやすくなるという問題点があった。さらには、電極材との接着技術が確立しておらず、最終的に電池セルとして利用するためには、多くの課題を有していた。

10

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フッ素系高分子に放射線照射してグラフト反応させることによって基材の材料特性が低下する問題を解消し、かつ、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する固体高分子形燃料電池用の高分子電解質膜を提供することにある。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、あらかじめミクロンオーダー以下の微粒子状のフッ素系高分子を用いて、放射線グラフト反応させ微粒子状のスルホン化フッ素系高分子を合成し、それらをパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料またはパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料あるいはその両者の特性を有する材料とブレンドして成形加工することによって、材料特性に優れ、かつ、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する高分子電解質膜が得られることを見出し、本発明を完成した。

20

## 【0009】

本発明の目的は、電離放射線を照射してグラフト反応させる際のフッ素系高分子を、シート状に成形された材料ではなく、重合後の微粒子状フッ素系高分子あるいは、予めミクロンオーダー以下の微粒子状に調製されたフッ素系高分子の基材を用いることにより、グラフト反応により付与される官能基数を相対的に増やし、かつ、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料またはパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とブレンドして成形加工することによって達成される。また、可溶性のイオン交換材とブレンドすることにより、セル（電極）との一体化技術も同時に達成できる。

30

## 【0010】

この方法によれば、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する固体高分子形燃料電池用の高分子電解質膜を提供するだけでなく、膜厚を制御することも可能である。さらに、成形後の材料特性は、放射線照射によるフッ素系高分子の材料特性の低下に影響されることがない。

## 【0011】

本発明の請求項1記載の高分子電解質膜は、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は／及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とが、ブレンドされて形成されたことを特徴とする。

40

## 【0012】

また、本発明の請求項2記載の高分子電解質膜は、前記請求項1において、前記フッ素系高分子の基材は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロアフロレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、又はエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、或いはこれらの重合体がブレンドされたものであることを特徴とする。

## 【0013】

また、本発明の請求項3記載の高分子電解質膜は、前記請求項1又は2において、前記フッ素系高分子は、粉体状であることを特徴とする。

50

## 【0014】

また、本発明の請求項4記載の高分子電解質膜は、前記請求項3において、前記フッ素系高分子の平均粒径は50 $\mu$ m以下であることを特徴とする。

## 【0015】

また、本発明の請求項5記載の高分子電解質膜は、前記請求項1又は2において、前記フッ素系高分子は、ファイバー状であることを特徴とする。

## 【0016】

さらに、本発明の請求項6記載の高分子電解質膜は、前記請求項5において、前記フッ素系高分子の平均直径は50 $\mu$ m以下であることを特徴とする。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

## 【0018】

本発明において、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子の基材は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体(ETFE及びPVdF)などが好ましいが、これら以外であってもよい。また、これらの重合体がブレンドされたものであってもよい。

## 【0019】

また、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料としては、デュボンのナフィオン(登録商標)、旭硝子のフレミオン(登録商標)、旭化成のアシフレックス(登録商標)などを好適に用いることができる。また、パーフルオロカルボン酸系イオン交換材料としては、旭硝子のフレミオン(登録商標)などを用いることができる。なお、本発明に用いるパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又はパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料は上記に限定されない。また、これらのパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料とパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料をブレンドしたものをを用いてもよい。

## 【0020】

本発明の放射線グラフト法に用いることのできる、電離放射線の種類は、電子線、X線、 $\gamma$ 線、中性子線、高エネルギーイオン、放射光などの電離性放射線を指し、単独あるいはそれらの混合放射線も含む。

## 【0021】

本発明に用いることのできる、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子の形状は、粒径がミクロンオーダー以下、好ましくは最大粒径が100 $\mu$ m以下、または平均粒径が50 $\mu$ m以下、さらに好ましくは平均粒径が10 $\mu$ m以下の粉体状である。粒径を小さくするほどフッ素系高分子の表面積を大きくでき、イオン交換性能を向上させることができる。又は、フッ素系高分子の形状は、直径がミクロンオーダー以下、好ましくは最大直径が100 $\mu$ m以下、または平均直径が50 $\mu$ m以下、さらに好ましくは平均直径が10 $\mu$ m以下のファイバー状である。直径を小さくするほどフッ素系高分子の表面積を大きくでき、イオン交換性能を向上させることができる。

## 【0022】

なお、フッ素系高分子の粒径や直径は、光学顕微鏡、電子顕微鏡などを用いた測定方法のほか、レーザーパーティクルカウンター、レーザー回折法、遠心沈降法、電気的検知体法などの測定方法によって測定する。

## 【0023】

つぎに、粉体状の上記フッ素系高分子の製造方法、およびそれを用いた高分子電解質膜の製造方法について説明する。なお、ここで説明する製造方法は一例であって、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0024】

まず、使用するフッ素系高分子の基材がミクロンオーダー以下の粉体状の場合、直接その

10

20

30

40

50

基材にスチレンモノマーをグラフト重合し、スルホン化する。

【0025】

また、その基材がフィルム状、シート状、ミクロンオーダー以上の粉体状、ブロック状などの場合は、スチレンモノマーをグラフト重合した後、機械的に切断してミクロンオーダー以下の粉体状にしてその後スルホン化するが、あるいはグラフト重合した後、直ちにスルホン化して、その後、機械的に切断してミクロンオーダー以下の粉体状のスルホン化フッ素系高分子と成す。

【0026】

つぎに、粉体状のフッ素系高分子の基材にスルホン酸基を導入する方法について説明する。その方法には、大きく分けて前照射法と同時照射法がある。

10

【0027】

前照射法による第一の方法は、該基材に対して、200℃以下、好ましくは室温以下の温度で、10セオトル(1333Pa)以下、好ましくは0.1セオトル(13.3Pa)程度の真空中において、放射線を照射する。ここで使用する放射線は、γ線または電子線が好ましく、線量は1~100kGy、好ましくは30kGy程度とする。この放射線照射によって生成した捕捉ラジカルに対して、0.1セオトル(13.3Pa)以下の真空減圧下でスチレンモノマーをグラフト反応させる。反応温度は50~120℃程度、反応時間は2~32時間程度とする。その後、クロロスルホン酸あるいは硫酸でスルホン化する。クロロスルホン酸を用いる場合は、四塩化炭素でクロロスルホン酸を5倍程度に希釈し(四塩化炭素80vol%、クロロスルホン酸20vol%)、室温で反応させるのが好ましい。また、硫酸を用いる場合は、100℃の熱濃硫酸中で反応させるのが好ましい。スルホン化の反応時間は16時間程度が好ましい。以上の条件で、グラフト率10~100%程度の粉体状のフッ素系高分子が得られる。

20

【0028】

前照射法による第二の方法は、はじめに、上記第一の方法と同様に、該基材に対して、200℃以下、好ましくは室温以下の温度で、真空中放射線照射する。つぎに、酸素を導入し、生成した捕捉ラジカルを過酸化ラジカルに変える。この酸素導入は、該基材を室温で大気中に好ましくは約2時間以上放置することによって達成される。その後、過酸化ラジカルに対して、上記第一の方法と同様に、真空減圧下でスチレンモノマーをグラフト反応させ、続いて、クロロスルホン酸あるいは、硫酸でスルホン化する。以上の条件で、グラフト率10~100%程度の粉体状のフッ素系高分子が得られる。

30

【0029】

前照射法による第三の方法は、該基材に対して、200℃以下、好ましくは室温以下の温度で、大気中、常圧にて、放射線を照射する。ここで使用する放射線は、γ線または電子線が好ましく、線量は1~100kGy、好ましくは30kGy程度とする。その後、上記第一の方法と同様に、生成した過酸化ラジカルに対して、真空減圧下でスチレンモノマーをグラフト反応させ、続いて、クロロスルホン酸あるいは、硫酸でスルホン化する。以上の条件で、グラフト率10~100%程度の粉体状のフッ素系高分子が得られる。

【0030】

同時照射法は、酸素脱気ののちスチレンモノマーと該基材が同時に存在し得る条件のもと、200℃以下の温度で、10セオトル(1333Pa)以下、好ましくは0.1セオトル(13.3Pa)程度の真空中において、放射線を照射する。ここで使用する放射線は、γ線または電子線が好ましく、線量は1~100kGy、好ましくは10~30kGy程度とする。そして、生成した捕捉ラジカルに対して気体のスチレンモノマーをグラフト反応させる。その後、上記前照射法と同様に、クロロスルホン酸あるいは、硫酸でスルホン化する。以上の条件で、グラフト率10~100%程度の粉体状のフッ素系高分子が得られる。

40

【0031】

そして、上記粉体状のフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料またはパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とをブレンドする。パーフルオロスルホン

50

ン酸系イオン交換材料またはパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料を適切な溶媒に溶解し、室温にて、この溶液中に上記粉体状のフッ素系高分子を分散させる。

【0032】

この分散の操作は、粉体の粒径が小さくなるほど均一に粉体を分散させることが難しくなるが、公知の高度な分散技術を使用することにより、粉体の粒径が10 $\mu$ m以下、さらには0.1 $\mu$ m程度であっても粉体を溶液中に均一に分散させることが可能である。

【0033】

また、このときの上記粉体状のフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料またはパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とのブレンド割合は、上記粉体状のフッ素系高分子が50%以下となるようにする。このブレンド割合が50%を超えると、材料強度が低下するので好ましくない。 10

【0034】

つぎに、スピンコーターなどを用いたキャスト法により、厚さが100 $\mu$ m程度の膜状に成形し、減圧乾燥することによって、目的とする高分子電解質膜が得られる。

【0035】

つぎに、ファイバー状の前記フッ素系高分子の製造方法、およびそれを用いた高分子電解質膜の製造方法について説明する。なお、ここで説明する製造方法は一例であって、本発明はこれに限定されるものではない。

【0036】

ファイバー状のフッ素系高分子は、前述の粉体状のフッ素系高分子を引き延ばすことによって製造することができる。例えば、前述の粉体状のフッ素系高分子とポリテトラフルオロエチレンのファインパウダーを、約30:70の割合で混合し、溶溶剤ナフサオイルなどの適切な溶媒中に分散させ、ゲル状にする。これを圧延プレス、さらに延伸し、厚さが100 $\mu$ m程度とする。このようにして、粉体状のフッ素系高分子が引き延ばされることによって、ファイバー状のフッ素系高分子が得られるが、このとき、ファイバー状のフッ素系高分子は、フィルター状の網目構造になっている。 20

【0037】

最後に、上記ファイバー状のフッ素系高分子に、上述のパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又はパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料を含浸させる。好ましくは、何回かに分けて含浸させ、網目構造のメッシュの穴を埋めることによって、目的とする高分子電解質膜が得られる。 30

【0038】

以上詳述したとおり、本発明の高分子電解質膜は、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は/及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とが、ブレンドされて形成されたものである。したがって、放射線照射によるフッ素系高分子の材料特性の低下に影響されることがなく、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されて固くて脆くなったフッ素系高分子を用いたとしても、柔軟性のあるパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又はパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とブレンドすることで、可塑性、耐久性を有する、材料特性に優れた高分子電解質膜を提供することができる。また、柔軟性のあるパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は/及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とブレンドすることで、製造上、膜厚の制御が容易な高分子電解質膜を提供することができる。 40

【0039】

また、前記フッ素系高分子の基材は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、又はエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、或いはこれらの重合体がブレンドされたものである。これらは汎用性があり比較的安価であるため、安価に性能の優れた高分子電解質膜を提供することができる。

【0040】

10

### 【实施例】

20

## 市販されてい

30

【 0 0 4 5 】

## 40

【 0 0 4 6 】

50



28/cm以上であった。

【0047】

【実施例3】

市販されている粒径10 $\mu$ mのPTFE粉体（PTFEファインパウダー）に対し、室温、大気中、常圧にて、線量30kG $\gamma$ 線を照射した。その後、上記実施例1と同様の条件でグラフト反応、スルホン化を行った。こうして、粒径が50 $\mu$ m程度のグラフト率約100%のPTFE粉体を得られた。

【0048】

つぎに、上記実施例1と同様に、ナフィオン（登録商標）とブレンドし、製膜した。こうして得られた高分子電解質膜のイオン交換容量は2meq/g以上、イオン伝導度は0.28/cm以上であった。

10

【0049】

【実施例4】

市販されている粒径10 $\mu$ mのPTFE粉体（PTFEファインパウダー）に対し、室温、0.1 $\text{torr}$ （13.3Pa）の真空中、ステレンモノマーの気体の存在下において、線量20kG $\gamma$ 線を照射した。その後、上記実施例1と同様の条件でグラフト反応、スルホン化を行った。こうして、粒径が50 $\mu$ m程度のグラフト率約100%のPTFE粉体を得られた。

【0050】

つぎに、上記実施例1と同様に、ナフィオン（登録商標）とブレンドし、製膜した。こうして得られた高分子電解質膜のイオン交換容量は2meq/g以上、イオン伝導度は0.28/cm以上であった。

20

【0051】

【実施例5】

上記実施例1と同様にして得たスルホン化PTFE粉体と、PTFE粉体（PTFEファインパウダー）を、30:70の割合で混合し、ソルベントナフサオイル中に分散させてゲル状にした。これを圧延プレス、さらに延伸し、厚さを100 $\mu$ mとした。このようにして、フィルター状の網目構造を有するPTFEファイバーを得られた。この網目の大きさは、20~50 $\mu$ m程度であった。

【0052】

つぎに、上記PTFEファイバーに、融解させたナフィオン（登録商標）を含浸させた。数回含浸を繰り返すと、PTFEファイバーの網目構造のメッシュの穴が完全に埋まった。こうして得られた高分子電解質膜のイオン交換容量は2meq/g以上、イオン伝導度は0.28/cm以上であった。

30

【0053】

また、膜強度を測定したところ、同じ厚さのナフィオン（登録商標）膜よりも強度が向上していることが確認された。

【0054】

【発明の効果】

本発明の請求項1記載の高分子電解質膜は、放射線グラフト法によってスルホン酸基が導入されたフッ素系高分子と、パーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又は／及びパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とが、ブレンドされて形成されたものであるため、放射線照射によるフッ素系高分子の材料特性の低下に影響されることがなく、柔軟性のあるパーフルオロスルホン酸系イオン交換材料又はパーフルオロカルボン酸系イオン交換材料とブレンドすることで、可塑性、耐久性を有する、材料特性に優れた高分子電解質膜を提供することができる。

40

【0055】

本発明の請求項2記載の高分子電解質膜は、前記請求項1において、前記フッ素系高分子の基材は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合

50

体、又はエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体、或いはこれらの重合体がブレンドされたものであるから、比較的安価な基材を用いて性能の優れた高分子電解質膜を提供することができる。

【0056】

本発明の請求項3記載の高分子電解質膜は、前記請求項1又は2において、前記フッ素系高分子は、粉体状であるから、フッ素系高分子の表面積が大きくなり、フッ素系高分子の基材に導入されるスルホン酸の官能基の全体数が多くなるとともに、この官能基は高分子電解質膜の表面付近だけでなく、膜の内部まで均一に存在し、膜全体のスルホン酸基の密度を高くすることができるので、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する、イオン交換能の高い高分子電解質膜を提供することができる。

10

【0057】

本発明の請求項4記載の高分子電解質膜は、前記請求項3において、前記フッ素系高分子の平均粒径は50 $\mu$ m以下であるから、フッ素系高分子の表面積をさらに大きくすることができ、イオン交換能の高い高分子電解質膜を提供することができる。

【0058】

本発明の請求項5記載の高分子電解質膜は、前記請求項1又は2において、前記フッ素系高分子は、ファイバー状であるから、フッ素系高分子の表面積が大きくなり、フッ素系高分子の基材に導入されるスルホン酸の官能基の全体数が多くなるとともに、この官能基は高分子電解質膜の表面付近だけでなく、膜の内部まで均一に存在し、膜全体のスルホン酸基の密度を高くすることができるので、高イオン交換容量、高プロトン伝導性を有する、イオン交換能の高い高分子電解質膜を提供することができる。

20

【0059】

本発明の請求項6記載の高分子電解質膜は、前記請求項5において、前記フッ素系高分子の平均直径は50 $\mu$ m以下であるから、フッ素系高分子の表面積をさらに大きくすることができ、イオン交換能の高い高分子電解質膜を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/10

F I

C 2 5 B 13/08 3 0 2

H 0 1 M 8/02 P

H 0 1 M 8/10

テーマコード (参考)

(72)発明者 大島 明博

東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学総合研究センター内

(72)発明者 佐藤 康平

東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学総合研究センター内

Fターム(参考) 4F071 AA04 AA06 AA15X AA23X AA27 AA27X AA30X AC09 AC14 FB01

FC01 FD04

4J002 BD171 EG006 EV256 FD206 GD00 GD01

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 CX02 CX05 EE19 HH01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**